

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2001年7月26日 (26.07.2001)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 01/53569 A1

(51) 国際特許分類: C25D 3/38, 5/34  
 (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03394  
 (22) 国際出願日: 2000年5月26日 (26.05.2000)  
 (25) 国際出願の言語: 日本語  
 (26) 国際公開の言語: 日本語  
 (30) 優先権データ:  
   特願2000-11620 2000年1月20日 (20.01.2000) JP  
   特願2000-42158 2000年2月21日 (21.02.2000) JP  
 (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
   日鉛マテリアルズ (NIKKO MATERIALS COMPANY,  
   LIMITED) [JP/JP]; 〒105-8407 東京都港区虎ノ門二丁  
   目10番1号 Tokyo (JP).  
 (72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 関口淳之輔

(SEKIGUCHI, Jyunnosuke) [JP/JP]. 山口俊一郎 (YA-MAGUCHI, Syunichiro) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県北茨城市華川町田堀187番地4 株式会社 日鉛マテリアルズ 磁工原場内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 弁理士 小越 勇 (OGOSHI, Isamu); 〒105-0003 東京都港区西新橋三丁目4番1号 西新橋佐藤ビル7階 テックロー特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, IL, KR, SG, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:  
 — 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: COPPER ELECTROPLATING LIQUID, PRETREATMENT LIQUID FOR COPPER ELECTROPLATING AND METHOD OF COPPER ELECTROPLATING

(54) 発明の名称: 銅電気めっき液、銅電気めっき用前処理液及び銅電気めっき方法

(57) Abstract: In embedding fine via holes or trenches of the wiring (LSI) pattern formed on a semiconductor wafer, a copper electroplating is carried out by using a copper electroplating solution containing an azole or a silane coupling agent, or a copper electroplating is carried out after the immersion into a pretreatment liquid containing an azole or a silane coupling agent. As illustratively shown above, the addition of a component having the action to inhibit the dissolution of copper to an electroplating solution or the pretreatment by a liquid containing a component having the action to inhibit the dissolution of copper can inhibit the dissolution of a copper seed layer covering poorly, and thus can prevent the occurrence of defects such as voids and seams.

(57) 要約:

半導体ウェハー上に形成された配線 (LSI) パターンの微細なビアあるいはトレチの埋め込みに際し、アゾール又はシランカップリング剤を含有する銅電気めっき液を用いてめっきするか、又はアゾール又はシランカップリング剤を含有する銅電気めっき用前処理液に浸漬した後銅電気めっきする。

このように、電気めっき液中に銅溶解抑制成分を加えるか、又は銅溶解抑制成分を含む液で前処理することにより、カバレッジの悪い銅シード層の溶解を抑制し、ボイドやシーム等の欠陥の発生を防止することができる。

WO 01/53569 A1

## 明細書

## 銅電気めっき液、銅電気めっき用前処理液及び銅電気めっき方法

## 技術分野

本発明は、半導体ウェハー上に銅配線を形成するための電気銅めっき液であり、特に半導体ウェハー上に形成された微細なビアあるいはトレンチを、ボイドやシーム等の欠陥を発生させずに埋め込むことができる好適な銅電気めっき液、銅電気めっき用前処理液及び銅電気めっき方法に関する。

## 背景技術

半導体ウェハーの加工においては、配線材料として従来アルミニウムが主として用いられていたが、配線の集積度が高まるにつれ最近では、このアルミニウムに替えて、より高い電気伝導度をもつ銅が使用されるようになり、信号の遅延時間の増加を防ぐことが行われるようになってきた。

銅配線の形成にはダマシン法が用いられ、シリコンウェハー上に配線パターンを形成後、バリア層及びシード層をCVD法あるいはスパッタリング法で成膜し、その後電気めっきで配線パターンを埋め込み、さらにCMP (chemical-mechanical polishing) で余分な析出銅を除去するというプロセスがとられている。

上記のように半導体ウェハー上に銅配線を形成するためにはビアあるいはトレンチを埋め込むことが必要となるが、最近ではこの配線パターンがより微細化しているため、スパッタリング等で成膜したビア及びトレンチ内の銅シード層のカバレッジが悪くなり、銅の膜厚が極端に薄い部分がしばしば発生するようになった。

前記銅電気めっきは一般に、硫酸銅を含む硫酸酸性の水溶液をベースにしたもののが使用されているが、この硫酸酸性のめっき液を使用すると、めっき液に含まれる硫酸で銅のシード層が簡単に溶解するという現象が生じた。

そして、この溶解によりシード層が欠落した部分には必然的に銅の析出が起こらず、ボイドやシーム等の欠陥が発生するという問題を生じた。

従来、銅シード層を溶解させずに埋め込みが可能となる電気銅めっき液やめっき方法等が存在せず、その解決方法が探し求められていた。

### 発明の開示

本発明は半導体ウェハー上に形成された配線（LSI）パターンの微細なビアあるいはトレンチの埋め込みに際し、電気めっき液中に銅溶解抑制成分を加えるか、又は銅溶解抑制成分を含む液で前処理することにより、カバレッジの悪い銅シード層の溶解を抑制し、ボイドやシーム等の欠陥の発生を防止することができる電気めっき液及び方法の開発を課題とするものである。

本発明は、以上の問題点に鑑み、

- 1 アゾール又はシランカップリング剤を含有することを特徴とする銅電気めっき液
- 2 アゾール又はシランカップリング剤を1～10000mg/L含有することを特徴とする上記1記載の銅電気めっき液
- 3 アゾール又はシランカップリング剤を10～5000mg/L含有することを特徴とする上記1記載の銅電気めっき液
- 4 主成分として硫酸銅、硫酸、塩素及び添加剤を含む硫酸銅電気めっき液であることを特徴とする上記1～3のそれぞれに記載の銅電気めっき液
- 5 アゾール又はシランカップリング剤を含有することを特徴とする銅電気めっき用前処理液
- 6 アゾール又はシランカップリング剤を1～10000mg/L含有することを特徴とする上記5記載の銅電気めっき用前処理液
- 7 アゾール又はシランカップリング剤を10～5000mg/L含有することを特徴とする上記5記載の銅電気めっき用前処理液を提供する。

また、本発明はさらに、

8 アゾール又はシランカップリング剤を含有する、主成分として硫酸銅、硫酸、塩素及び添加剤を含む硫酸銅電気めっき液に1～60秒浸漬することを特徴とする銅電気めっき方法

9 3～10秒浸漬することを特徴とする上記8記載の銅電気めっき方法

10 アゾール又はシランカップリング剤を1～10000mg/L含有することを特徴とする上記8又は9記載の銅電気めっき方法

11 アゾール又はシランカップリング剤を10～5000mg/L含有することを特徴とする上記8又は9記載の銅電気めっき方法

12 アゾール又はシランカップリング剤を含有する水溶液に浸漬後、主成分として硫酸銅、硫酸、塩素及び添加剤を含む硫酸銅電気めっき液で電気めっきを行うことを特徴とする銅電気めっき方法

13 アゾール又はシランカップリング剤を含有する水溶液に1～60秒浸漬することを特徴とする上記12記載の銅電気めっき方法

14 アゾール又はシランカップリング剤を含有する水溶液に3～10秒浸漬することを特徴とする上記12記載の銅電気めっき方法

15 アゾール又はシランカップリング剤を1～10000mg/L含有することを特徴とする上記12～14のそれぞれに記載の銅電気めっき方法

16 アゾール又はシランカップリング剤を10～5000mg/L含有することを特徴とする上記12～14のそれぞれに記載の銅電気めっき方法

を提供するものである。

#### 発明の実施の形態

半導体（シリコン等の）ウェハーの表面に、銅配線を埋め込むためのビア・トレンチを作り、その表面に銅（Cu）がシリコン（Si）に拡散す

ることを防止するために、チタン（Ti）、タンタル（Ta）、タングステン（W）又はこれらの窒化物（ナイトライド）等から選ばれるバリアメタルを、蒸着、スペッタリング、CVD法等により $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度に被覆する。

そしてこのバリアメタル層の上に薄い銅の層（シード層）を、上記と同様に蒸着、スペッタリング、CVD法等の被覆方法を使用して付ける。

前記バリアメタルは一般に電気抵抗が大きく、後に被覆する電気銅めっきにおいてウェハーの周辺部に設けられた接点周辺と中心部では、電流密度の差が大きくなってしまうために、予め電気抵抗の小さい銅を付与（薄く被覆）しておくものである。

この銅層の膜厚は、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度である。なお、この膜厚は半導体加工の際に任意に設定されるもので、この数値に限定されるものではない。

一般に、銅配線（LSI等）の形成にはダマシン法を使用してシリコンウェハー上に配線パターンを形成後、バリア層及びシード層（銅薄層）をCVD法あるいはスペッタリング法で成膜し、その後電気めっきで配線パターンを埋め込み、さらにCMP（chemical-mechanical polishing）で余分な析出銅を除去するというプロセスが用いられている。

本発明は、従来の埋め込み用銅電気めっき方法に替え、アゾール又はシランカップリング剤を含有する銅電気めっき液を使用する。

銅電気めっき液へのアゾール又はシランカップリング剤の添加は、本発明の大きな特徴であり、スペッタリング等で形成したシード層の溶解を効果的に抑制することができる。

そしてその結果、ボイドやシーム等の欠陥が発生するという従来の埋め込み用銅電気めっき上の問題を一挙に解決することができた。

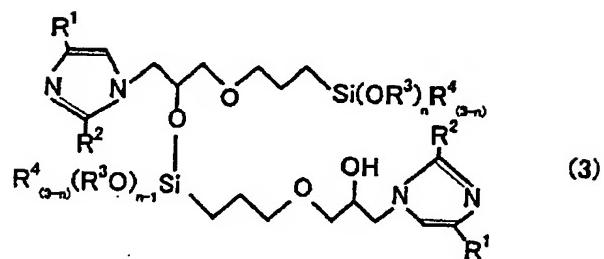
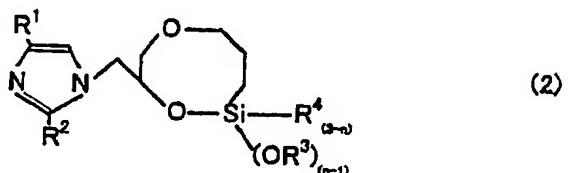
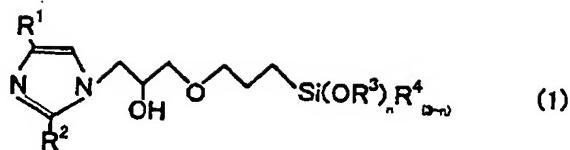
上記めっき液に添加するアゾールは、五原子複素環で環内にある異原子が2個以上で、この異原子の内、少なくとも1個は窒素原子であるものの総称である。

このアゾールの代表例として、イミダゾール、チアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 3-チアゾール、1, 2, 3, 4-テトラゾール、1, 2, 3, 4-チアトリアゾール、ベンダゾール、ベンゾイミダゾール、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、5-メチル-1-H-ベンゾトリアゾール等がある。

これらのアゾールは、窒素原子の孤立電子対により銅と錯形成することにより、銅の表面に強固な被膜が形成され、この被膜が酸による溶解を抑制するという優れた効果を持つ。

また、シランカップリング剤は、有機材料と無機材料とを化学的に結合（カップリング）させる働きのある有機珪素化合物（シラン）のことであり、その分子中に、有機材料と親和性（又は反応性）のある有機官能基（X）と無機材料と親和性（又は反応性）のある加水分解基（OR）を持っており、その化学構造は一般式  $X Si(OR)_3$  で表される。

このシランカップリング剤の代表例として、下記一般式（1）、（2）あるいは（3）で示されるイミダゾールシラン、アミノシラン（ $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ （アミノエチル） $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ （アミノエチル） $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等）、エポキシシラン（ $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等）、ビニルシラン（ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等）、メタクリルシラン（ $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等）、メルカプトシラン（ $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等）等がある。



(但し、R<sup>1</sup>は水素、ビニル基または炭素数が1～5のアルキル基、R<sup>2</sup>は水素または炭素数が1～20のアルキル基、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は炭素数が1～3のアルキル基、nは1～3)

これらのシランカップリング剤は、アルコキシシリル基(Si—OR)が水あるいは湿気により加水分解してシラノール基になり、これと銅表面とが反応し、SiO—Cu結合を形成する。

さらに銅と結合していない残りのシラノール基同士が加水分解によってシロキサン結合を形成し、その結果銅の表面に被膜が形成される。これらが酸による溶解に対して保護するという優れた効果を持つものである。

銅電気めっきへのアゾール又はシランカップリング剤添加量(めっき液中の含有量)は1～10000mg/Lとすることが望ましい。1mg/L未満では、添加による銅薄膜の溶解防止の効果が小さく、また10000mg/Lを超えると添加による銅薄膜の溶解防止の効果が飽和するため、過剰な添加が無駄となり、また埋め込み性にかえって悪影響を与える傾向があるからである。

したがって、添加量を $1\sim10000\text{mg/L}$ とするのが良い。銅薄膜の溶解防止を効果的に行うより好ましい範囲は、含有量 $10\sim5000\text{mg/L}$ である。

銅電気めっき液としては、主成分として硫酸銅、硫酸、塩素及び添加剤を含む硫酸銅電気めっき液を使用する。本発明のアゾール又はシランカップリング剤の添加は、特にこの硫酸銅電気めっき液に有効である。

本発明のめっき液浸漬時間は $1\sim60\text{秒}$ が良い。浸漬時間のより好ましい範囲は $3\sim10\text{秒}$ である。しかし、この浸漬時間は、埋め込みの程度により変えることができることであり、特にこの時間に制限される必要はない。

上記においては、銅電気めっきにアゾール又はシランカップリング剤を含有させることを説明したが、このアゾール又はシランカップリング剤を含有する水溶液からなる前処理液に浸漬した後、上記硫酸銅電気めっき液を使用してめっきを実施しても同様に、酸による銅薄層の溶解を効果的に抑制できる。

この場合、前処理液（水溶液中）のアゾール又はシランカップリング剤の含有量は、同様に $1\sim10000\text{mg/L}$ であることが望ましい。 $1\text{mg/L}$ 未満では、添加による銅薄膜の溶解防止の効果が小さく、また $10000\text{mg/L}$ を超えると添加による銅薄膜の溶解防止の効果が飽和するため、過剰な添加が無駄となるからである。そして、より好ましい範囲は、めっき液への添加の場合と同様に、含有量 $10\sim5000\text{mg/L}$ である。

本発明の前処理液浸漬時間は $1\sim60\text{秒}$ が良い。 $1\text{秒}$ 未満では効果が少なく、また $60\text{秒}$ を超えて浸漬しても、効果があまり変わらないからである。そして、浸漬時間のより好ましい範囲は $3\sim10\text{秒}$ である。

電気銅めっき方法は特に制限されるものではないが、次のようにして実施する。例えば、被めっき材である半導体ウェハーとアノードを対面させて電気めっき槽内に配置して実施する。半導体ウェハーは、めっきを行うべき表面を残し裏面は電気めっき液に触れないようシールし、給電のため

の接点は半導体ウェハーの端付近に設ける。

アノードには含リン銅アノード（P含有率0.04～0.06%）又は不溶性アノードが用いられる。不溶性アノードとしては、Pt、PtめっきしたTiの使用が適当である。また、市販されている寸法安定性電極（DSA）等も使用できる。含リン銅アノードを用いる場合には、めっきされた分の銅の補給はアノードの溶解により自動的に行われる。

不溶性アノードを用いた場合には、めっきにより液中の銅濃度が減少していくため、銅濃度を維持するために硫酸銅溶液を補給する。

電気銅めっき液の代表的な組成（上記に説明したアゾール又はシランカップリング剤を除く）は次の通りである。

- ・硫酸銅（銅として）0.1～100g/L（好ましくは10～50g/L）、
- ・硫酸0.1～500g/L（好ましくは10～300g/L）、
- ・塩素0.1～500mg/L（好ましくは30～100mg/L）、
- ・有機硫黄化合物 $1\sim500\mu\text{mol}/\text{L}$ （好ましくは $4\sim200\mu\text{mol}/\text{L}$ ）、
- ・ポリエーテル化合物 $0.1\sim5000\mu\text{mol}/\text{L}$ （好ましくは $0.5\sim500\mu\text{mol}/\text{L}$ ）、
- ・残部：水。

さらに、必要に応じて上記の範囲で第三アルキルアミンとポリエピクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物及びポリアルキルエチレンイミン等を添加する。

めっき条件の例を示すと、次の通りである。

- ・電流密度 $0.1\sim100\text{A}/\text{dm}^2$ （好ましくは $0.5\sim5\text{A}/\text{dm}^2$ ）
- ・液温度 $10\sim80^\circ\text{C}$ （好ましくは $15\sim30^\circ\text{C}$ ）

電気めっきにおける電流密度、液温度、および液の流速（めっき面と液バルクとの相対速度）は相互に依存する関係を持っており、上記の範囲内

で、適当な液の流速を付与することによって、狙いの析出速度と銅析出（結晶状態）を得ることができる。

液の流速を付与する方法としては、めっきされるウェハーを揺動、回転させる方法や、その近傍を空気攪拌する方法などを用いることができる。

また、電気めっきにおいて印加する電流は、直流電流のみならず、パルス電流や、PR (periodic reverse) 電流を使用することができる。

パルス電流は、一定の時間 (on time) 内に電流を流して銅を析出させた後、一定の時間 (off time) 内の休止により析出反応の起こった電極近傍の銅イオンが不足した状態を解消させ、これにより on time の電流密度を通常の直流より高く設定することができる。

一方、PR 電流では、一定の時間内に析出させた銅を、一定時間の逆電流の印加により溶解させる。これにより、トレンチの角部等の電流が集中しやすい部分の析出を抑えることができる。これらは通常、直流電流では得られない析出物を得ることができる。

電気銅めっき液は有機硫黄化合物を含有させることができる。この有機硫黄化合物としては、例えば二硫化ビスマスルホニナトリウム、二硫化ビス(1-スルホメチル)ニナトリウム、二硫化ビス(2-スルホエチル)ニナトリウム、二硫化ビス(3-スルホプロピル)ニナトリウム、二硫化ビス(4-スルホブチル)ニナトリウム、二硫化テトラメチルチウラム、二硫化テトラエチルチウラム、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、2, 3-ジメルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム等を使用することができる。

これらは、電気めっきの初期にはめっき面の場所に依存することなく全面に均一に吸着し反応を促進する。しかし、反応が進むにつれてビア・トレンチ内の凹部分の吸着密度が高くなり、その結果その部分の析出速度が速くなる。

逆にビア・トレンチ入り口付近の凸部分の吸着密度は低くなり、その結果その部分の析出速度が遅くなる。このようにして有機硫黄化合物を含有

## 10

する電気銅めっき液は析出皮膜の膜厚の均一化に著しい効果がある。有機硫黄化合物の量は $1 \sim 500 \mu\text{m}\cdot\text{l/L}$ とするのが良い。

また、電気銅めっき液はポリエーテル化合物を添加することができる。このポリエーテル化合物としては、例えばポリエチレングリコール（分子量 $100 \sim 50000$ ）、ポリプロピレングリコール（分子量 $100 \sim 5000$ ）などを使用することができる。

これらは電気めっきの際にビア又はトレンチ付きウェハーの表面（ビア・トレンチ以外の部分）に優先的に吸着することにより、表面部への銅の析出を抑制する。ポリエーテル化合物の添加量は $0.1 \sim 5000 \mu\text{m}\cdot\text{l/L}$ が適当である。

また、必要に応じて上記のように第三アルキルアミンとポリエピクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物を含ませることができる。この物質はポリエーテル化合物と同様、ウェハー表面部への銅の析出を効果的に抑制する。この第四アンモニウム塩付加物の量は $0.1 \sim 200 \mu\text{m}\cdot\text{l/L}$ とするのが良い。

また、この電気銅めっき液はポリアルキルエチレンイミンを添加することができる。この物質は前記ポリエーテル化合物と同様、ウェハー表面部への銅の析出を抑制する。このポリアルキルエチレンイミンの添加量は $0.1 \sim 7 \mu\text{m}\cdot\text{l/L}$ が適当である。

上記第三アルキルアミンとポリエピクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物及びポリアルキルエチレンイミンは、有機硫黄化合物及びポリエーテル化合物の濃度が、特に最適な範囲にある場合には必ずしもめっき液中の成分として含まれる必要がないが、前記濃度範囲で含有されている方が微細なビア・トレンチの埋め込み性に対する効果が一層安定する。

電気銅めっき液中に上記の各成分濃度を適当な範囲内で組み合わせた添加剤を加えることにより、微細なビア・トレンチ付きの半導体ウェハーに電気銅めっきを行った場合、場所によって銅の析出速度を変化させることができる。

## 11

すなわち、特にビア・トレンチ内の凹部分の析出速度を早め、ビア・トレンチの入り口付近の凸部分とウェハー表面の析出速度を遅くし、これによりビア・トレンチ内への埋め込み特性を改善することができる。

電気銅めっき膜厚は、半導体ウェハーの表面のビア・トレンチが埋められ、その後の工程であるケミカルメカニカルポリッシング（CMP）による平坦化によって配線が形成できる程度でよい。一般的には $0.5 \sim 2 \mu m$ であるが、この範囲に制限されることはなく任意に設定できる。

#### 実施例及び比較例

次に、本発明の実施例及び比較例について説明する。なお、本実施例は好適な例を示すものであって、本実施例により発明を制限するものではない。本発明はその技術思想の範囲に含まれる変形及び他の例を当然含むものである。

実施例1～7に示すめっき液を用いて電気めっきを行った。また、実施例8～9に示す前処理液で浸漬処理後、めっき液を用いて電気めっきを行った。

また、比較例1～3に示すめっき液を用いて電気めっきを行った。被めっき素材として、微細なビアパターンつきのシリコンウェハーにTaN(30 nm)/Cu(100 nm)をスパッタリングしたもの用いた。液温は20°C、カソード電流密度は1 A/dm<sup>2</sup>として、1 μm相当のめっきを行った。ビアのパターンは深さが1 μm、穴径が0.18 μmであった。

#### (実施例1)

銅15 g/L、硫酸180 g/L、塩素70 mg/L、  
ポリエチレングリコール(分子量3350)50 μmol/L、  
二硫化ビス(3スルホプロピル)ニナトリウム30 μmol/L、  
第四エピクロルヒドリン(第三アルキルアミンとポリエピクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物)6 μmol/L、

## 1 2

ポリベンジルエチレンイミン  $2 \mu\text{mol/L}$ 、  
イミダゾールシラン水溶液（イミダゾールシランと $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの等モル反応によって得られるシランカップリング剤  $20\text{ g/L}$  とメタノール  $20\text{ mL/L}$  の混合水溶液）  $50\text{ mL/L}$

## (実施例 2)

銅  $20\text{ g/L}$ 、硫酸  $200\text{ g/L}$ 、塩素  $50\text{ mg/L}$ 、  
ポリエチレングリコール（分子量  $10000$ ）  $10\mu\text{mol/L}$ 、  
3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム  $30\mu\text{mol/L}$ 、  
第四エピクロルヒドリン  $30\mu\text{mol/L}$ 、  
 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン  $2\text{ g/L}$

## (実施例 3)

銅  $30\text{ g/L}$ 、硫酸  $180\text{ g/L}$ 、塩素  $100\text{ mg/L}$ 、  
ポリエチレングリコール（分子量  $15000$ ）  $10\mu\text{mol/L}$ 、  
二硫化ビス（2スルホエチル）ニナトリウム  $20\mu\text{mol/L}$ 、  
第四エピクロルヒドリン  $15\mu\text{mol/L}$ 、  
ポリアリルエチレンイミン  $1\mu\text{mol/L}$ 、  
 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン  $500\text{ mg/L}$

## (実施例 4)

銅  $10\text{ g/L}$ 、硫酸  $240\text{ g/L}$ 、塩素  $50\text{ mg/L}$ 、  
ポリエチレングリコール（分子量  $1000$ ）  $250\mu\text{mol/L}$ 、  
二硫化テトラメチルチウラム  $60\mu\text{mol/L}$ 、  
第四エピクロルヒドリン  $45\mu\text{mol/L}$ 、  
 $N-\beta$ （アミノエチル） $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン  $1\text{ g/L}$

## 13

## (実施例5)

銅 25 g/L、硫酸 200 g/L、塩素 70 mg/L、  
 ポリプロピレングリコール（分子量 8000）15 μmol/L、  
 2, 3-ジメルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム 30 μmol/L、

第四エピクロルヒドリン 25 μmol/L、  
 ポリベンジルエチレンイミン 2 μmol/L、  
 サーメルカプトプロピルトリメトキシシラン 2 g/L

## (実施例6)

銅 15 g/L、硫酸 300 g/L、塩素 50 mg/L、  
 ポリプロピレングリコール（分子量 20000）2.5 μmol/L、  
 二硫化ビス（3スルホプロピル）ニナトリウム 45 μmol/L、  
 第四エピクロルヒドリン 60 μmol/L、  
 ポリアリルエチレンイミン 1 μmol/L、  
 5メチル-1H-ベンゾトリアゾール 200 mg/L

## (実施例7)

銅 25 g/L、硫酸 200 g/L、塩素 60 mg/L、  
 ポリエチレングリコール（分子量 5000）40 μmol/L、  
 二硫化ビス（2スルホエチル）ニナトリウム 15 μmol/L、  
 第四エピクロルヒドリン 20 μmol/L、  
 1, 2, 3-ベンゾトリアゾール 100 mg/L

## (実施例8)

前処理液：イミダゾールシラン水溶液（イミダゾールシランとマークリ  
 シドキシプロピルトリメトキシシランの等モル反応によって得られるシ  
 ランカップリング剤 20 g/L とメタノール 20 mL/L の混合水溶  
 液）100 mL/L (10 sec 浸漬)

めつき液：銅 20 g/L、硫酸 300 g/L、塩素 80 mg/L、  
 ポリプロピレングリコール（分子量 10000）5 μmol/L、

## 14

二硫化ビス(3スルホプロピル)ニナトリウム $30\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、  
第四エピクロルヒドリン $25\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、  
ポリアリルエチレンイミン $1\text{ }\mu\text{mol/L}$

## (実施例9)

前処理液；1. 2. 3-ベンゾトリアゾール $200\text{ mg/L}$  (10sec  
c 浸漬)

めっき液；銅 $25\text{ g/L}$ 、硫酸 $200\text{ g/L}$ 、塩素 $100\text{ mg/L}$ 、  
ポリエチレングリコール(分子量5000) $30\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、  
二硫化ビス(2スルホエチル)ニナトリウム $15\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、  
第四エピクロルヒドリン $15\text{ }\mu\text{mol/L}$

## (比較例1)

銅 $25\text{ g/L}$ 、硫酸 $150\text{ g/L}$ 、塩素 $50\text{ mg/L}$ 、  
ポリエチレングリコール(分子量10000) $10\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、  
二硫化ビス(3スルホプロピル)ニナトリウム $60\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、  
第四エピクロルヒドリン $15\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、  
ポリベンジルエチレンイミン $2\text{ }\mu\text{mol/L}$

## (比較例2)

銅 $10\text{ g/L}$ 、硫酸 $300\text{ g/L}$ 、塩素 $100\text{ mg/L}$ 、  
ポリエチレングリコール(分子量20000) $2.5\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、  
3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム $60\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、  
第四エピクロルヒドリン $30\text{ }\mu\text{mol/L}$

## (比較例3)

銅 $30\text{ g/L}$ 、硫酸 $200\text{ g/L}$ 、塩素 $80\text{ mg/L}$ 、  
ポリエチレングリコール(分子量5000) $30\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、  
二硫化テトラメチルチウラム $20\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、  
第四エピクロルヒドリン $60\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、  
ポリアリルエチレンイミン $1\text{ }\mu\text{mol/L}$   
得られた析出物について、微細なビアパターへの埋め込み性を劈開断

## 15

面SEM観察により確認した結果、表1に示す通りの結果となった。

表1に示すように実施例1～9ではいずれもボイド及びシームは発生しなかった。しかし本発明のアゾール又はシランカップリング剤を含まないめつき液による処理を施した比較例1～3ではボイド及びシームの発生があった。

以上の実施例及び比較例は代表的なものを示したが、本請求項で示す全ての成分組成において効果があることが確認できた。

表1

	ボイド又はシームの発生の有無
実施例1	ボイド及びシーム無し
実施例2	ボイド及びシーム無し
実施例3	ボイド及びシーム無し
実施例4	ボイド及びシーム無し
実施例5	ボイド及びシーム無し
実施例6	ボイド及びシーム無し
実施例7	ボイド及びシーム無し
実施例8	ボイド及びシーム無し
実施例9	ボイド及びシーム無し
比較例1	ボイド及びシームの発生有り
比較例2	ボイド及びシームの発生有り
比較例3	ボイド及びシームの発生有り

### 発明の効果

本発明の銅電気めっき液及び前処理液を使用することにより、従来微細なピアあるいはトレンチの孔や底部への銅膜形成が不十分である場合に、めっき液に含まれる硫酸で銅のシード層が簡単に溶解するという現象がなくなり、半導体ウェハー上に形成された微細なピアあるいはトレンチにおけるボイドやシーム等の欠陥を発生させずに銅を埋め込むことが可能となるという優れた効果を有する。

## 17

## 請 求 の 範 囲

1. アゾール又はシランカップリング剤を含有することを特徴とする銅電気めっき液。
2. アゾール又はシランカップリング剤を  $1 \sim 10000 \text{ mg/L}$  含有することを特徴とする請求の範囲 1 記載の銅電気めっき液。
3. アゾール又はシランカップリング剤を  $10 \sim 5000 \text{ mg/L}$  含有することを特徴とする請求項 1 記載の銅電気めっき液。
4. 主成分として硫酸銅、硫酸、塩素及び添加剤を含む硫酸銅電気めっき液であることを特徴とする請求の範囲 1 ~ 3 のそれぞれに記載の銅電気めっき液。
5. アゾール又はシランカップリング剤を含有することを特徴とする銅電気めっき用前処理液。
6. アゾール又はシランカップリング剤を  $1 \sim 10000 \text{ mg/L}$  含有することを特徴とする請求の範囲 5 記載の銅電気めっき用前処理液。
7. アゾール又はシランカップリング剤を  $10 \sim 5000 \text{ mg/L}$  含有することを特徴とする請求の範囲 5 記載の銅電気めっき用前処理液。
8. アゾール又はシランカップリング剤を含有する、主成分として硫酸銅、硫酸、塩素及び添加剤を含む硫酸銅電気めっき液に  $1 \sim 60$  秒浸漬することを特徴とする銅電気めっき方法。
9.  $3 \sim 10$  秒浸漬することを特徴とする請求の範囲 8 記載の銅電気めっき方法。
10. アゾール又はシランカップリング剤を  $1 \sim 10000 \text{ mg/L}$  含有することを特徴とする請求の範囲 8 又は 9 記載の銅電気めっき方法。
11. アゾール又はシランカップリング剤を  $10 \sim 5000 \text{ mg/L}$  含有することを特徴とする請求の範囲 8 又は 9 記載の銅電気めっき方法。

## 18

12. アゾール又はシランカップリング剤を含有する水溶液に浸漬後、主成分として硫酸銅、硫酸、塩素及び添加剤を含む硫酸銅電気めっき液で電気めっきを行うことを特徴とする銅電気めっき方法。

13. アゾール又はシランカップリング剤を含有する水溶液に1～60秒浸漬することを特徴とする請求の範囲12記載の銅電気めっき方法。

14. アゾール又はシランカップリング剤を含有する水溶液に3～10秒浸漬することを特徴とする請求の範囲12記載の銅電気めっき方法。

15. アゾール又はシランカップリング剤を1～10000mg/L含有することを特徴とする請求の範囲12～14のそれぞれに記載の銅電気めっき方法。

16. アゾール又はシランカップリング剤を10～5000mg/L含有することを特徴とする請求の範囲12～14のそれぞれに記載の銅電気めっき方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03394

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C25D3/38, C25D5/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C25D3/00-7/12Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Toroku 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 8-31834, A (Nippon Denso Co., Ltd.), 02 February, 1996 (02.02.96), column 3, lines 16-26 (Family: none)	1-4 8-11
X A	JP, 2678701, B2 (Ishihara Yakuhin K.K.), 01 August, 1997 (01.08.97), Claim 1 (Family: none)	1-4 8-11
X A	JP, 51-21529, A (Hitachi Ltd.), 20 February, 1976 (20.02.76), Claims (Family: none)	1-4 8-11
X A	JP, 50-104143, A (Okuno Seiyaku Kogyo K.K.), 16 August, 1975 (16.08.75), Claims; example 2 (Family: none)	1-4 8-11
X A	JP, 41-20805, B1 (Kabushiki Kaisha Uemura Choubei Shouten), 05 December, 1966 (05.12.66), Claims (Family: none)	1-4 8-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 08 August, 2000 (08.08.00)	Date of mailing of the international search report 22 August, 2000 (22.08.00)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03394

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-330378, A (Okuno Chem. Ind. Co., Ltd.),	5-7
A	29 November, 1994 (29.11.94), column 4, lines 6-25 (Family: none)	12-16
A	JP, 8-39728, A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 13 February, 1996 (13.02.96), (Family: none)	5-7, 12-16
A	JP, 8-139452, A (Hitachi Ltd.), 31 May, 1996 (31.05.96), (Family: none)	1-4, 8-11
A	JP, 11-256349, A (Hideo HONMA), 21 September, 1999 (21.09.99), (Family: none)	1-4, 8-11
A	JP, 9-78251, A (Hitachi Chem. Co., Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97), (Family: none)	5-7, 12-16
X	JP, 7-157890, A (Okuno Chem. Ind. Co., Ltd.),	1-4
A	20 June, 1995 (21.09.95), (Family: none)	8-11
X	JP, 6-74514, B2 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.),	1
A	21 September, 1994 (21.09.94), Claim 1 (Family: none)	2-4, 8-11
X	US, 4376685, A (M & T Chemicals Inc.),	1-4
A	15 March, 1983 (15.03.83), Claims & JP, 3-40113, B2 & EP, 68807, A	8-11

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/03394

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl. ' C25D3/38, C25D5/34

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl. ' C25D3/00-7/12

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 8-31834, A (日本電装株式会社) 2. 2月. 1996 (02. 02. 96), 第3欄, 第16-26行 (ファミリーなし)	1-4 8-11
X A	J P, 2678701, B2 (石原薬品株式会社) 1. 8月. 1997 (01. 08. 97), 請求項1 (ファミリーなし)	1-4 8-11
X A	J P, 51-21529, A (株式会社日立製作所) 20. 2月. 1976 (20. 02. 76), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4 8-11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

08. 08. 00

## 国際調査報告の発送日

22.08.00

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

日比野 隆治

印

4 E 9043

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP, 50-104143, A (奥野製薬工業株式会社) 16. 8	1-4
A	月. 1975 (16. 08. 75), 特許請求の範囲, 實施例2 (ファミリーなし)	8-11
X	JP, 41-20805, B1 (株式会社上村長兵衛商店) 5. 1	1-4
A	2月. 1966 (05. 12. 66), 特許請求の範囲 (ファミリ ーなし)	8-11
X	JP, 6-330378, A (奥野製薬工業株式会社) 29. 11	5-7
A	月. 1994 (29. 11. 94), 第4欄, 第6-25行 (ファ ミリーなし)	12-16
A	JP, 8-39728, A (住友金属鉱山株式会社) 13. 2月. 1996 (13. 02. 96) (ファミリーなし)	5-7, 12 -16
A	JP, 8-139452, A (株式会社日立製作所) 31. 5月. 1996 (31. 05. 96) (ファミリーなし)	1-4, 8- 11
A	JP, 11-256349, A (本間英夫) 21. 9月. 1999 (21. 09. 99) (ファミリーなし)	1-4, 8- 11
A	JP, 9-78251, A (日立化成工業株式会社) 25. 3月. 1997 (25. 03. 97) (ファミリーなし)	5-7, 12 -16
X	JP, 7-157890, A (奥野製薬工業株式会社) 20. 6	1-4
A	月. 1995 (20. 06. 95) (ファミリーなし)	8-11
X	JP, 6-74514, B2 (旭化成工業株式会社) 21. 9月. 1994 (21. 09. 94), 請求項1 (ファミリーなし)	1 2-4, 8- 11
X	US, 4376685, A (M & T CHEMICALS INC) 15. 3月. 1983 (15. 03. 83), 特許請求の範囲&JP, 3-40 113, B2&EP, 68807, A	1-4 8-11

**THIS PAGE IS BLANK**